

**WEST**☐ Generate Collection☐ Print

L8: Entry 5 of 8

File: DWPI

Jan 18, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-156764

DERWENT-WEEK: 200023

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: A thermoplastic resin foamed sheet - working as photo-catalyst, having anti-bacterial, deodorizing, and anti-staining performances suitable for food packaging trays

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

ACHILLES CORP KK

KOKC

PRIORITY-DATA: 1998JP-0188610 (July 3, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 2000017096 A

January 18, 2000

006

C08J009/12

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2000017096A

July 3, 1998

1998JP-0188610

INT-CL (IPC): A01 N 59/16; C08 J 9/12; C08 L 23:00; C08 L 25:04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000017096A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A new thermoplastic resin foamed sheet is given by foaming a resin composition containing a thermoplastic resin and titanium oxide. It works as an anti-bacterial photo-catalyst.

DETAILED DESCRIPTION - A new thermoplastic resin foamed sheet is made of a resin composition containing 100 pts.wt. of a thermoplastic resin and 0.5-10 pts.wt. of titanium oxide. It has a bulk density of 0.02-0.5 g/cm<sup>3</sup> and works as an anti-bacterial photo-catalyst.

USE - For food trays packaging fish, fruits, or household dish.

ADVANTAGE - The new sheet provides food trays which becomes anti-bacterial in light illumination by photo-catalytic action. It also removes effectively offensive odor and staining.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC RESIN FOAM SHEET WORK PHOTO CATALYST ANTI BACTERIA ANTI STAIN PERFORMANCE SUIT FOOD PACKAGE TRAY

DERWENT-CLASS: A13 A60 A92 D22 E32

CPI-CODES: A08-M01D; A08-M02; A11-B06B; A12-P06B; A12-S04C; D03-H02F; E35-K02;

CHEMICAL-CODES:

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17096

(P2000-17096A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/12		C 0 8 J 9/12	4 F 0 7 4
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	Z 4 H 0 1 1
// C 0 8 L 23:00			
25:04			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-188610	(71) 出願人	000000077 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町22番地の5
(22) 出願日	平成10年7月3日 (1998.7.3)	(72) 発明者	後藤 英美 栃木県足利市西宮町3003-1
		Fターム (参考)	4F074 AA32 AA97 AC17 AE01 AG20 BA35 BA39 CA22 DA02 DA24 DA34 DA55 4H011 AA02 BA01 BB18 BC16 BC19

(54) 【発明の名称】 光触媒機能を有する熱可塑性樹脂発泡シート

(57) 【要約】

【課題】 人体に対して安全で、雑菌やかび等の発生を抑え、かつ消臭・防汚性能を持つ食品トレイ用等の発泡シートを提供する。

【解決手段】 光触媒機能を有する酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有し、押し出しシートとすることで、光照射下において抗菌、消臭および防汚性能を有する各種の容器が成形可能になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂100重量部に対して、酸化チタンの0.5～10重量部を含有する樹脂組成物を、発泡剤を用いて発泡させて得たシートであって、該シートの見かけ比重が0.02～0.5g/cm<sup>3</sup>である事を特徴とする抗菌性等の光触媒固有の作用が付与された熱可塑性樹脂発泡シート。

【請求項2】用いられる酸化チタンが、その結晶構造において、50%以上のアナターゼ型酸化チタンで、かつ平均粒子径において、1～100ナノメートルであつて、この酸化チタンと熱可塑性樹脂が押し出し成形されて得られることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂発泡シート。

【請求項3】酸化チタンの表面がシラン系カップリング剤で表面処理されている事を特徴とする請求項1、2記載の熱可塑性樹脂発泡シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術】本発明は、熱可塑性樹脂発泡シートを真空成形や圧空成形法などにより、成形した鮮魚トレイ、惣菜トレイ、果物トレイなどの食品容器に関するものであり、これらトレイ上での雑菌やかび等の発生を光の照射下において、防止できる抗菌性の食品容器を提供する事にある。

【0002】また、熱可塑性樹脂発泡シートとして、緩衝材等に用いられる場合においても、同様な抗菌性を発揮できるものである。

【0003】さらに、光触媒特有の作用として、熱可塑性樹脂発泡シート上に付着した雑菌等の他に有機物の汚れなども光の照射で分解する事から、トレイを再利用する場合などに好適な素材が提供できる。

## 【0004】

【従来の技術】熱可塑性の発泡樹脂シートは、各種の容器に成形され、発泡樹脂製の食品容器として使用されたり、発泡シート自体のクッション性を活かして緩衝材等に利用されている。特に、これらの部材が食品用途として用いられる場合、抗菌性が要求される事が多々ある。これらの要求に対して、特開昭63-160657、特開平4-142340、特開平7-173318号公報にそれぞれ示されている。

【0005】この中で、特開昭63-160657号公報は、抗菌剤として、有機系抗菌剤であるN（フルオロジクロロメチルチオ）フタルイミドを用いた発泡ウレタンシートの例が開示されている。

【0006】また、特開平4-14234号公報には、銀、銅、および亜鉛などの抗菌性金属をリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウムおよびハイドロキシアパタイトから選ばれたカルシウム系セラミックスに担持させた抗菌性カルシウム系セラミックスの焼成物を含有する抗菌及び防かび性を有する高分子発泡体が開示

されている。

【0007】さらに、特開平7-173318号公報には、抗菌性金属イオンを吸着した非晶質リン酸カルシウム粒子からなる抗菌性粒子と熱可塑性樹脂が押し出されて得られた抗菌性の熱可塑性樹脂発泡体が開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には、次の様な欠点がある。特開昭63-160657号公報には、有機系の抗菌剤の例が示されているが、これら有機系抗菌剤は一般的に、樹脂が可塑化溶解する様な温度（100～300℃）では、揮発や分解が生じ易い。従って、押出機などによる樹脂との加熱混練り工程において、著しく抗菌の作用が失われる事になる。また、有機系抗菌剤には、それ自体の毒性が高いものが多く、食品と直に接する様な食品用途を考えた場合、食品にこれら有機系の抗菌剤が移行する可能性もあり、極めて問題となる。

【0009】特開平4-14234号公報には、有機系とは異なり、無機系の抗菌剤を使用している。しかし、これらの抗菌剤を押出機などによる樹脂との加熱混練り工程を経て発泡体とした場合、銀などの金属イオンが遊離するためか発泡樹脂が黄色などの色に変色するといった問題が生じる。

【0010】特開平7-173318号公報には、これらの変色を防ぐ為に非晶質リン酸カルシウムに抗菌性の金属イオンを吸着させている。しかし、いずれにせよこれらの特許に見られる金属イオン（実施例では銀イオン）によって抗菌性を保持させる方法は、それ自体の人体に対する安全性に疑問が残る。

【0011】すなわち、これらの抗菌剤は、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）による自主規制基準であるポジティブリストへの登録が認可されていないのである。人体に対する安全性、環境に対しての安全性が重要視されている昨今においては、今後問題が生じる可能性がある。

【0012】また、これらの抗菌剤は、菌、かびに対しては有効であるものの、熱可塑性樹脂発泡シートに付着した汚れ、臭いなどを浄化する作用はまったく見られない。

【0013】本発明は、これらの従来技術に鑑み、食品と直に接する様な各種の発泡トレイやその素材となる熱可塑性樹脂発泡シートに関して、1）十分な抗菌及び抗かび効果を得る。2）人体及び環境への安全性が極めて高い素材を得る。3）有機物の汚れ、臭気等を分解して浄化させる機能を得る。などの課題を解決する事にある。

【0014】近年、化学物質における環境ホルモンへの影響が議論されているが、極めて微量な化学物質が人体に及ぼす影響が危惧されている。この環境ホルモンの中

には、まだ不確定ながらスチレンのオリゴマー等の有機物があげられている。熱可塑性樹脂発泡シートとして、スチレン系樹脂を想定すると、発泡シート表面上には極微量のスチレンオリゴマーが存在することになる。また、発泡トレイ上に鮮魚などを置いた後には、魚特有の臭気やぬめりなどの汚れが付着する。これらの有機物に対して、光触媒が熱可塑性樹脂発泡シート表面に存在すると、これらを分解し、浄化させる効果があるのである。

【0015】また、従来の抗菌剤は、雑菌を死滅させる効果はあっても、菌自体を分解する能力はない。例えば、最近話題となっている大腸菌のO-157の様に、菌が死滅するときに出される毒素が人体に悪影響を与えるといった場合がある。この毒素に対しては、従来の抗菌剤は何ら効力を発揮できないが、光触媒では、この毒素でさえ分解して浄化する事が可能なのである。

【0016】さらに、ここで光触媒として用いられる酸化チタンは、これ自体ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）による自主規制基準であるポジティブリストへの登録が認可されている安全性の極めて高いものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、酸化チタンの0.5～10重量部を含む樹脂組成物を、発泡剤を用いて発泡させて得たシートであって、該シートの見かけ比重が0.02～0.5g/cm<sup>3</sup>である事を特徴とする抗菌性等の光触媒固有の作用が付与された熱可塑性樹脂発泡シートに関する。

【0018】本発明は、用いられる酸化チタンが、その結晶構造において、50%以上のアナターゼ型を有し、かつ粒子径において、1～100ナノメートルであって、この酸化チタンと熱可塑性樹脂が押し出し成形されて得られることを特徴とする熱可塑性樹脂発泡シートに関する。

【0019】本発明は、酸化チタンの表面がシラン系カップリング剤で表面処理されている事を特徴とする熱可塑性樹脂発泡シートに関する。

【0020】

【発明の実施の形態】熱可塑性樹脂発泡シートとして選ばれる樹脂としては、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂が含まれる。スチレン系樹脂には、単独のスチレンの他、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体及びその水素添加物及びそれらのブレンド樹脂、ポリフェニレンエーテル等とスチレン単量体との重合体及びポリフェニレンエーテル等とスチレンのブレンド樹脂が含まれる。オレフィン系樹脂であるポリエチレン、ポリプロピレン等の場合も同様に、他の樹脂との共重合体やブレンド樹脂が含まれる。

【0021】酸化チタンとしては、通常顔料等に使用さ

れるルチル型酸化チタンよりも、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。ルチル型は光触媒作用に乏しく、添加量を多くしても、所望の抗菌作用を得ることが難しいためである。したがって、50%以上のアナターゼ型酸化チタンを含まれる酸化チタンが好ましく、さらに好ましくは、60%以上のアナターゼ型酸化チタンを含まれる酸化チタンである。

【0022】また、酸化チタンの粒径としては、平均1～100nm程度が好ましい。粒径が1nm未満のものであると、特殊な用途用であり取扱いが難しく単価も高くなるので経済的でない。また、100nmを超えると、添加量に対する酸化チタンの粒子の表面積が減少してしまい、添加量に対する抗菌効果の減少してしまい好ましくない。さらに、好ましくは、平均粒径5～30nmの酸化チタンである。

【0023】またさらに、酸化チタンの添加量としては、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、0.5～10重量部である。0.5重量部未満であると、所望の抗菌効果があまりえられず、10重量部を超えても抗菌効果の増加はそれ以上向上せず、コストの上昇のみになってしまうばかりか、シートの強度低下を起こす恐れがある。更に好ましくは、酸化チタンの添加量が1～5重量部である。また、酸化チタンは、予めアルコキシシランカップリング剤で被覆したものを使用しても良い。アルコキシシランカップリング剤としては、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン等のカップリング剤を使用することができる。この処理された酸化チタンを使用することで、押出機内での熔融混練時に、酸化チタンがよりミクロにかつ均一に分散する事ができる事から、発泡シートとした場合においても効率良く光触媒の機能を発揮し保持させることが可能となる。

【0024】また、一般的に用いられる各種の核剤や滑剤を使用する事ができる。核剤は、発泡シートのセルを均一に調整するのに役立つものであり、パーライト、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム等の無機系の核剤の他、硼酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸があり、これらを適宜用いる事ができる。

【0025】滑剤としては、発泡シートを押出成形する際の加工性の向上や、発泡シートに柔軟性を付与させる働きがあり、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、などの金属石鹸、ステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、メチロールステアリン酸アמיד、などの脂肪酸アמידが適宜用いられる。

【0026】発泡剤としては、これまでスチレン系樹脂の発泡剤として用いられてきたものを用いることができる。例えば炭酸ガス、水、窒素、ブタン、ペンタン等である。発泡剤によるが、樹脂100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で用いることにより見かけ比重

0.02~0.5 g/cm<sup>3</sup>の発泡シートを得ることができる。

【0027】熱可塑性樹脂と酸化チタンまたは他の添加剤は、押出機に投入される前に、タンブラー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサーなどのブレンダーによって十分に混合されてから供給されるが、酸化チタンと滑剤等とを先に練り込み、ペレット状にしたものや、酸化チタンと熱可塑性樹脂（低分子の熱可塑性樹脂）、滑剤等を練り込みマスターペレット化したものなどを用いる事が好ましい。

【0028】

\*【実施例】以下実施例により本発明を説明する。熱可塑性樹脂としてポリスチレン樹脂、抗菌剤として酸化チタンまたは銀系抗菌剤、滑剤としてステアリン酸カルシウム、核剤としてタルクをブレンダーにて混合し、次いで押出機に供給し溶融混練後ペンタンを見かけ密度が0.1 g/cm<sup>3</sup>になるよう適宜圧入しこれをシート状に押出して発泡シートを得た。実施例及び比較例を表1に示す。

【0029】

10 【表1】

\*

	実施例		比較例	
	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
ポリスチレン樹脂	100	100	100	100
タルク	0.5	0.5	0.5	0.5
滑剤	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化チタン T-805	2.0	0	0	0
酸化チタン P-25	0	2.0	0	0
銀系抗菌剤	0	0	2.0	0
見かけ密度	0.1	0.1	0.1	0.1

※酸化チタンは

T-805：日本アエロジル（株）製 P-25をオクチルシランで、化学的に処理した疎水性グレード酸化チタニウム

P-25：日本アエロジル（株）製 平均粒径21 nm酸化チタニウム

※滑剤としてはステアリン酸カルシウム

【0030】ここで得られた発泡シートの抗菌性について評価を実施した。各ロットの発泡シートを50mm×50mm×2mmの大きさにした形態の検体を2個ずつ作成し、下記の試験方法により、各検体の抗菌性の評価を実施した。

試験方法

1. 試験菌

Escherichia Coli IFO 3972  
（大腸菌）

2. 試験用培地

NA培地：普通寒天培地（栄研化学（株））

NB培地：肉エキスを0.2%添加した普通ブイヨン培地（栄研化学（株））

1/500NB培地：NB培地を精製水で500倍に希釈し、PH7.0±0.2に調整したもの

※SCDLP培地：SCDLP培地（日本製薬（株））

SA培地：標準寒天培地（栄研化学（株））

3. 菌液の調整

試験菌をNA培地で37±1℃、16~24時間培養

40 後、NA培地に再度接種し、37±1℃、16~20時間培養した。培養後の菌体を1/500NB培地に均一に分散させ、1ml当たりの菌数が約10<sup>5</sup>となるように調整した。

4. 試験操作

検体をそのまま試料とした。試料をプラスチックシャーレに入れ、試料の試験面に菌液0.5mlを滴下した。このシャーレをポリエチレンフィルムで覆ってふたをし、ブラックライトを約4cm離れた位置から照射し（試料表面での光強度：約800μW/cm<sup>2</sup>）、25℃

※50 で保存した。また、プラスチックシャーレにそのまま菌

液を滴下し、同様に試験し、ブランクとした。

#### 5. 菌数の測定

保存4時間後に、SCDLP培地に10mlを用いた試料から生菌を洗い出し、この洗い出し菌の生菌数をSA培地を用いた寒天平板培養法(35℃、2日間培養)により測定し、試料1個あたりに換算した。

#### 6. 試験データ

\* 菌液を滴下直後の菌数の測定は、検体NO. 1～NO. 4に対応するブランクで行った。効果の把握としては、滴下保存4時間後のブランクとの比較で行った。また光照射なしの滴下保存4時間後も測定した。試験結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

NO	生菌数(個) 光照射800μW			光照射なし検体
	菌液滴下直後	検体4時間後	ブランク4時間後	4時間後
1	$1.5 \times 10^3$	<10	$1.1 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$
2	$1.6 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$
3	$1.8 \times 10^3$	<10	$1.4 \times 10^3$	<10
4	$1.4 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$

※<10: 生菌が検出されない。

結果として、酸化チタンおよび銀系抗菌剤を用いたものは、優れた抗菌性を有しているといえる。また酸化チタンを予めシラン系カップリング剤で表面処理することが好ましいと判断される。

【0032】また、ここで得られた発泡シートの脱臭性能を評価を実施した。試料を150mm×150mm×2mmに切り取り、これを透明な密閉できる臭気袋に※

※入れる。この袋に清浄空気3Lを入れ、アンモニアガスを注入して30ppmの濃度になるように調整した。その後、いずれの試料にも800μW/cm<sup>2</sup>の光を照射し続け、臭気袋内部のアンモニアガスの濃度を経時変化で調べた。また光照射なしについても濃度変化を調べた。試験結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

	濃度(ppm) 光照射800μW				濃度(ppm) 光照射なし	
	注入直後	2h後	4h後	6h後	注入直後	6h後
NO. 1	30.8	18.3	9.6	0.5	30.5	29.8
NO. 2	30.2	23.5	17.8	3.8	30.6	28.4
NO. 3	30.5	30.1	28.9	28.4	30.4	28.5
NO. 4	30.7	30.5	29.8	29.1	30.5	29.1

結果として、酸化チタンを用いたものには消臭性能が得られたが、銀系抗菌剤を用いたものは消臭性能は認められなかった。また酸化チタンを予めシラン系カップリング剤で表面処理した方が好ましいと判断される。

【0034】さらに、ここで得られた発泡シートの防汚性能を評価を実施した。試料を150mm×150mm×2mmに切り取り、この試料の片面に、メチレン・ブ★

★ルーをエタノールと水の混合溶媒に溶かした溶液を塗り、青く着色させた。その後、いずれの試料にも800μW/cm<sup>2</sup>の光をこの着色面に照射し続け、色の状態を経時変化で調べた。また光照射なしについても色の変化を調べた。試験結果を表4に示す。

【0035】

【表4】

	着色度 照射800 $\mu$ W				着色度 照射なし	
	着色直後	4h後	8h後	16h後	着色直後	16h後
NO. 1	0	1	2	3	0	0
NO. 2	0	0	1	2	0	0
NO. 3	0	0	0	0	0	0
NO. 4	0	0	0	0	0	0

0：着色時の青色（NO. 1～NO. 4とも同じ）

1：やや薄い青

2：かなり薄い青

3：僅かに青みがかった程度でほぼ色が無い

結果として、酸化チタンを用いたものは、防汚性能が有ると判断されるが、銀系触媒を用いたものは防汚性能は得られなかった。

【0036】

【発明の効果】以上の結果のように、本発明によれば、人体に対する安全性を確保しつつ、雑菌やかび等の発生\*

\*を照射下において防止でき、また臭気および汚れにおいても浄化作用を有する熱可塑性樹脂発泡シート得られる。従って、本シートを用いて成形される食品容器は、従来品にはなかった人体に対する安全性と照射下において臭気、汚れの浄化作用および抗菌作用を有する。

20